




*See English Equivalent 5,492,995*

## CURED SILICONE POWDER AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP7102075  
**Publication date:** 1995-04-18  
**Inventor:** MORITA YOSHIJI; SASAKI ATSUSHI; YOKOYAMA MORIYASU  
**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE  
**Classification:**  
- international: C08J3/12; C08K3/36; C08L83/04; C09D183/04  
- european: C08J3/12B  
**Application number:** JP19930274894 19931006  
**Priority number(s):** JP19930274894 19931006

**Also published as:**

 EP0647672 (A1)  
 US5492945 (A1)  
 EP0647672 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of JP7102075**

**PURPOSE:**To produce a cured silicone powder which is excellent in fluidity, dispersibility, and resistances to agglomeration and blocking. **CONSTITUTION:**A fine amorphous silica powder having a silanol group density at the surface of 2/100 square Angstrom or higher and an average particle size of 1µm or lower is attached to the surface of a cured silicone powder having an average particle size of 0.1-200µm, or the fine amorphous silica powder is added to an aq. dispersion of the cured silicone powder to give an aq. dispersion contg. the silica powder and the silicone powder and the resulting dispersion is heated to remove water from it, thus giving the objective powder.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (usr 10,**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-102075

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	CFH	Z		
C 0 8 K 3/36				
C 0 8 L 83/04	L R X			
C 0 9 D 183/04	P M T			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-274894	(71)出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22)出願日	平成5年(1993)10月6日	(72)発明者	森田 好次 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内
		(72)発明者	佐々木 淳 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粉状シリコン硬化物およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 流動性および分散性が優れ、かつ凝集性およびブロッキング性が小さい粉状シリコン硬化物およびその製造方法を提供する。

【構成】 (A)平均粒子径が0.1～200μmである粉状シリコン硬化物の表面に、(B)表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1μm以下である非晶質シリカ微粉末を固着してなる粉状シリコン硬化物、および(A)平均粒子径が0.1～200μmである粉状シリコン硬化物の水分散液に、(B)表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1μm以下である非晶質シリカ微粉末を添加して、該(A)成分と該(B)成分の水分散液を調製し、次いで、該水分散液を加熱した後、該水分散液から水を除去することを特徴とする、該(A)成分の表面に、該(B)成分を固着してなる粉状シリコン硬化物の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである粉状シリコン硬化物の表面に、(B)表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1 $\mu$ m以下である非晶質シリカ微粉末を固着してなる粉状シリコン硬化物。

【請求項2】 (A)平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである粉状シリコン硬化物の水分散液に、(B)表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1 $\mu$ m以下である非晶質シリカ微粉末を添加して、該(A)成分と該(B)成分の水分散液を調製し、次いで、該水分散液を加熱した後、該水分散液から水を除去することを特徴とする、該(A)成分の表面に、該(B)成分を固着してなる粉状シリコン硬化物の製造方法。

【請求項3】 (B)非晶質シリカ微粉末の添加量が、(A)粉状シリコン硬化物100重量部に対して0.1~30重量部であることを特徴とする、請求項2記載の粉状シリコン硬化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は粉状シリコン硬化物およびその製造方法に関し、詳しくは、流動性および分散性が優れ、かつ凝集性およびブロッキング性が小さい粉状シリコン硬化物およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】粉状シリコン硬化物は、化粧料、塗料、インキ、熱硬化性有機樹脂、熱可塑性有機樹脂等の添加剤として使用され、特に、熱硬化性有機樹脂の内部応力緩和剤、有機樹脂フィルムの表面潤滑剤として好適に使用されている。このような粉状シリコン硬化物は、例えば、硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した後、該組成物を硬化させて粉状シリコン硬化物の水分散液を形成し、次いで、この水分散液から水を除去することにより調製することができる(特開昭63-77942号公報および特開昭64-70558号公報参照)。

【0003】しかし、特開昭63-77942号および特開昭64-70558号に提案された方法により調製された粉状シリコン硬化物は、流動性が劣り、凝集性およびブロッキング性が大きいという問題があり、さらにこの粉状シリコン硬化物を有機樹脂や有機溶媒に添加した場合には、該粉状シリコン硬化物の分散性が劣るという問題があった。

【0004】このため、粉状シリコン硬化物の表面を酸化ケイ素等の金属酸化物微粉末により被覆してなる粉状シリコン硬化物および粉状シリコン硬化物の水分散液に酸化ケイ素ゾル等の金属酸化物ゾルを添加し、次いで、該混合物から水を除去してなる粉状シリコン硬化物の製造方法(特開平4-348143号公報参

照)、粉状シリコン硬化物と無機質微粉末の水分散液から水を除去してなる粉体混合物の製造方法(特開平5-179144号公報参照)が提案されている。

【0005】しかし、特開平4-348143号で提案された粉状シリコン硬化物は、依然としてブロッキング性が十分でなく、また、原料として金属酸化物ゾルを用いるため、該粉状シリコン組成物中のイオン性不純物の含有量が大きいという問題があり、さらに、該粉状シリコン硬化物が剪断力を受けた場合には、容易に該粉状シリコン硬化物から金属酸化物微粉末が剥落してしまうという問題があった。また、特開平4-348143号公報には、比較例2として、粉状シリコン硬化物の水分散液に非晶質シリカ微粉末を添加した後、該水分散液から水を除去してなる粉状シリコン硬化物の製造方法が記載されているが、得られた粉状シリコン硬化物は、該粉状シリコン硬化物の表面に該非晶質シリカ微粉末が単に付着したものであり、依然として流動性、分散性、凝集性およびブロッキング性が十分でなく、さらに、該粉状シリコン硬化物が剪断力を受けた場合には、容易に該粉状シリコン硬化物から該非晶質シリカ微粉末が剥落してしまうという問題があった。また、特開平5-179144号で提案された粉体混合物の製造方法では、得られた粉体混合物は、粉状シリコン硬化物と無機質微粉末との単なる混合物であり、依然として流動性、分散性、凝集性およびブロッキング性が十分でなく、さらに、該粉体混合物から無機質微粉末が容易に分離するという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の目的は、流動性および分散性が優れ、かつ凝集性およびブロッキング性が小さい粉状シリコン硬化物およびその製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、(A)平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである粉状シリコン硬化物の表面に、(B)表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1 $\mu$ m以下である非晶質シリカ微粉末を固着してなる粉状シリコン硬化物に関する。

【0009】また、本発明の製造方法は、(A)平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである粉状シリコン硬化物の水分散液に、(B)表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1 $\mu$ m以下である非晶質シリカ微粉末を添加して、該(A)成分と該(B)成分の水分散液を調製し、次いで、該水分散液を加熱した後、該水分散液から水を除去することとを特徴とする、該(A)成分の表面に、該(B)成分を固着してなる粉状シリコン硬化物の製造方法に関する。

【0010】はじめに、本発明の粉状シリコン硬化物について詳細に説明する。

【0011】本発明の粉状シリコン硬化物は、(A)粉状シリコン硬化物の表面に、(B)非晶質シリカ微粉末を固着したことを特徴とする。本発明の粉状シリコン硬化物において、(A)成分は、平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mの範囲である粉状シリコン硬化物であることが必要である。これは、(A)成分の平均粒子径が0.1 $\mu$ m未満であると、その表面に(B)非晶質シリカ微粉末を十分に固着することができず、また、この平均粒子径が200 $\mu$ mをこえると、得られた粉状シリコン硬化物の流動性および分散性が著しく低下するためである。また、(A)成分の性状は特に限定されず、例えば、ゲル状、ゴム状、硬化樹脂状が挙げられ、好ましくはゴム状であり、またその形状は特に限定されず、例えば、球状、扁平状、不定形状が挙げられ、好ましくは球状である。

【0012】また、本発明の粉状シリコン硬化物において、(B)成分は、表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム以上であり、かつ平均粒子径が1 $\mu$ m以下である非晶質シリカ微粉末であることが必要である。これは、(B)成分の表面のシラノール基密度が2個/100平方オングストローム未満であるか、または、(B)成分の平均粒子径が1 $\mu$ mをこえる場合には、(B)成分を(A)粉状シリコン硬化物の表面に強固に固着することができないためである。(B)成分の形状は特に限定されないが、球状であることが好ましい。このような(B)成分の非晶質シリカ微粉末としては、乾式法、電弧法および湿式法で得られる非晶質シリカ微粉末が例示され、特に、乾式法で得られるヒュームドシリカ

【0013】続いて、本発明の製造方法について詳細に説明する。

【0014】本発明の製造方法では、はじめに、(A)粉状シリコン硬化物の水分散液を調製する。(A)成分の水分散液を調製する方法としては、例えば、硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製後、該エマルジョン中で粒状の硬化性シリコン組成物を硬化させることにより調製する方法が挙げられる。

【0015】本発明の製造方法において使用できる硬化性シリコン組成物としては、従来公知の硬化性シリコン組成物が使用でき、例えば、付加反応硬化性シリコン組成物、縮合反応硬化性シリコン組成物、有機過酸化物硬化性シリコン組成物、紫外線硬化性シリコン組成物が挙げられ、取扱が容易であることから、付加反応硬化性シリコン組成物および縮合反応硬化性シリコン組成物であることが好ましい。

【0016】付加反応硬化性シリコン組成物としては、例えば、(a)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと(b)一分子中に

少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと(c)白金系触媒を主成分とし、必要に応じて(d)充填剤または(e)エポキシ基またはアリール基を含有する有機化合物を配合した付加反応硬化性シリコン組成物が挙げられる。

【0017】上記付加反応硬化性シリコン組成物において、(a)成分は主剤であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(a)成分中のアルケニル基として具体的には、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、デセニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。(a)成分中、アルケニル基は、分子中のどの位置に結合していてもよく、硬化性に優れることから分子鎖末端に結合していることが好ましい。(a)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が例示される。(a)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状またはこれらの混合物であり、硬化物がゲル状やゴム状となるためには、直鎖状であることが好ましい。また、(a)成分の25℃における粘度は特に限定されず、上記付加反応硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを形成できる粘度であればよく、具体的には、1センチボイズから高粘度のゴム状までであり、好ましくは20~100, 000センチボイズの範囲であり、特に好ましくは20~10, 000センチボイズの範囲である。

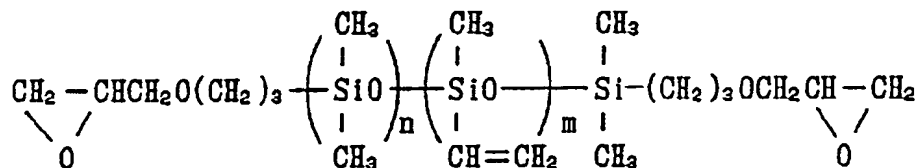
【0018】上記付加反応硬化性シリコン組成物において、(b)成分は架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。(b)成分中のケイ素原子結合有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が例示される。(b)成分中、ケイ素原子結合水素原子は、分子中のどの位置に結合していてもよい。(b)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状またはこれらの混合物である。(b)成分の25℃における粘度は特に限定されず、上記付加反応硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを形成できる粘度であればよく、具体的には、

1~10,000センチボイズの範囲であることが好ましい。上記付加反応硬化性シリコン組成物において、(b)成分の添加量は特に限定されず、上記付加反応硬化性シリコン組成物を硬化させるに十分な量であればよく、具体的には、(a)成分100重量部に対して0.3~100重量部の範囲であることが好ましい。

【0019】上記付加反応硬化性シリコン組成物において、(c)成分は、(a)成分中のアルケニル基と(b)成分中のケイ素原子結合水素原子との付加反応を促進するための白金系触媒である。(c)成分としては周知の白金系触媒が使用でき、具体的には、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯体、白金黒、白金担持のシリカが例示される。また、上記付加反応硬化性シリコン組成物において、(c)成分の添加量は特に限定されず、上記付加反応硬化性シリコン組成物の付加反応を促進できる量であればよく、具体的には、(a)成分100重量部に対して(c)成分中の白金金属量として $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 重量部の範囲であることが好ましい。

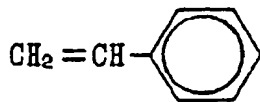
【0020】また、上記付加反応硬化性シリコン組成物には、その流動性を調節したり、得られる粉状シリコン硬化物の機械的強度を向上させるための任意の成分として、(d)充填材を添加することができる。(d)成分として具体的には、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタン等の補強性充填材；粉碎石英、ケイ藻土、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填材が例示される。

(d)成分は、上記付加反応硬化性シリコン組成物に直\*

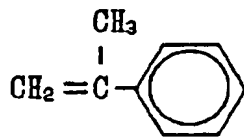


(nおよびmは正の整数である。)が例示される。また、(e)成分のアリール基を有する有機化合物として具体的には、

【化4】



【化5】

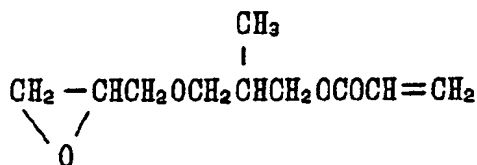


【化6】

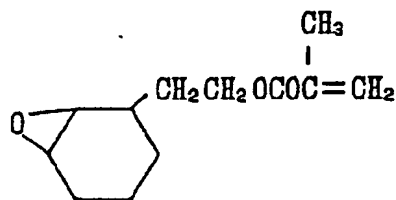
\*接添加することもできるが、(d)成分をヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、ポリジメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物により予め表面処理した後に添加することもできる。

【0021】さらに、上記付加反応硬化性シリコン組成物には、得られる粉状シリコン硬化物と有機樹脂との親和性、接着性を向上させるための任意の成分として、(e)エポキシ基またはアリール基を有する有機化合物を添加することができる。(e)成分のエポキシ基を有する有機化合物として具体的には、アリルグリシルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、

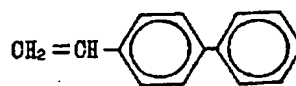
【化1】



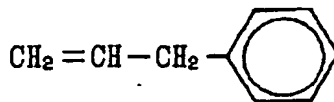
20 【化2】



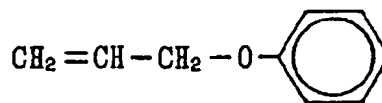
【化3】



【化7】

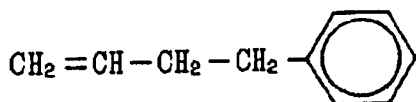


【化8】

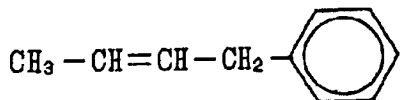


【化9】

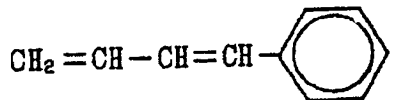
7



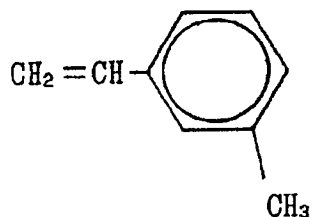
【化10】



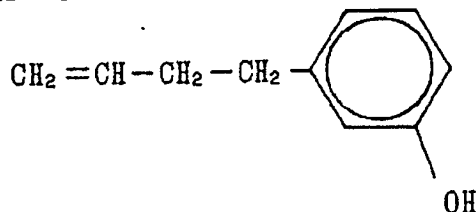
【化11】



【化12】



【化13】



が例示される。(e)成分は、上記(a)~(c)成分と同時に混合してもよく、また予め(b)成分と反応しておいてもよい。上記付加反応硬化性シリコーン組成物において、(e)成分の添加量は特に限定されず、得られる粉状シリコーン硬化物の有機樹脂に対する親和性が優れるようになる量であればよく、具体的には、(a)成分100重量部に対して0.1~50重量部の範囲であることが好ましい。

【0022】さらに、上記付加反応硬化性シリコーン組成物には、その硬化速度を調節するために、アセチレン系化合物、ヒドラジン系化合物、トリアゾール系化合物、フォスフィン系化合物、メルカプタン系化合物等の付加反応抑制剤を少量添加することができる。また、上記付加反応硬化性シリコーン組成物には、必要に応じて、顔料、耐熱剤、難燃剤、光増感剤または分子鎖片末端にのみにケイ素原子結合アルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサンを添加することができる。

【0023】また、縮合反応硬化性シリコーン組成物としては、例えば、(a')分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたオルガノポリシロキサンと(b')一分子中に

8

少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと(c')縮合反応用触媒とを主成分とし、必要に応じて(d')充填剤または(e')シランカップリング剤を配合した縮合反応硬化性シリコーン組成物が挙げられる。

【0024】上記縮合反応硬化性シリコーン組成物において、(a')成分は主剤であり、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたオルガノポリシロキサンである。

(a')成分中のケイ素原子結合有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、デセニル基等のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が例示される。(a')成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状またはこれらの混合物であり、硬化物がゲル状やゴム状となるためには、直鎖状であることが好ましい。また、(a')成分の25℃における粘度は特に限定されず、上記縮合反応硬化性シリコーン組成物の水系エマルジョンを形成できる程度の粘度であればよく、具体的には、1センチボイズから高粘度のガム状までであり、好ましくは20~100, 000センチボイズの範囲であり、特に好ましくは20~10, 000センチボイズの範囲である。

【0025】上記縮合反応硬化性シリコーン組成物において、(b')成分は架橋剤であり、一分子に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。(b')成分中のケイ素原子結合有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が例示される。(b')成分中、ケイ素原子結合水素原子は、分子中のどの位置に結合していてもよい。(b')成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状またはこれらの混合物であり、直鎖状であることが好ましい。(b')成分の25℃における粘度は特に限定されず、上記縮合反応硬化性シリコーン組成物の水系エマルジョンを形成できる程度の粘度であればよく、具体的には、1~10, 000センチボイズの範囲であることが好ましい。上記縮合反応硬化性シリコーン組成物において、(b')成分の添加量は特に限定されず、上記縮合反応硬化性シ



リコーン組成物を硬化させるに十分であればよく、具体的には、(a')成分100重量部に対して0.3~100重量部の範囲であることが好ましい。

【0026】上記縮合反応硬化性シリコーン組成物において、(c')成分は、(a')成分中のシラノール基と(b')成分中のケイ素原子結水素原子との縮合反応を促進するための縮合反応用触媒である。(c')成分の縮合反応用触媒として具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫、スタノオクテン酸第2鉄、オクテン酸鉛、ラウリン酸鉛、オクテン酸亜鉛等の有機酸金属塩化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシチタンビス(エチルアセテート)等の有機チタン系化合物；塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯体、白金黒、白金担持のシリカ等の白金系化合物が例示される。また、(c')成分の添加量は特に限定されず、上記縮合反応硬化性シリコーン組成物の硬化反応を促進できる量であればよく、具体的には(a')成分100重量部に対して0.01~10重量部の範囲であることが好ましい。

【0027】また、上記縮合反応硬化性シリコーン組成物において、その流動性を調節したり、得られる粉状シリコーン硬化物の機械的強度を向上させるための任意の成分として、(d')充填材を添加することができる。(d')成分として具体的には、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタン等の補強性充填材；粉碎石英、ケイ藻土、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填材が例示される。これらの(d')成分は上記縮合反応硬化性シリコーン組成物に直接添加することができるが、(d')成分をヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、ポリジメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物により予め表面処理した後に添加することもできる。

【0028】さらに、上記縮合反応硬化性シリコーン組成物には、得られる粉状シリコーン硬化物と有機樹脂との親和性、接着性を向上させるための任意の成分として、(e')シランカップリング剤やその誘導体を添加することができる。(e')成分として具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノブ

ロビルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが例示される。この(e')成分は、上記(a')~(c')成分と同時に混合してもよく、また予め(b)成分と反応しておいてもよい。上記縮合反応硬化性シリコーン組成物において、(e')成分の添加量は特に限定されず、得られる粉状シリコーン硬化物の有機樹脂に対する親和性が優れるようになる量であればよく、具体的には、(a')成分100重量部に対して0.1~50重量部であることが好ましい。

【0029】また、上記縮合反応硬化性シリコーン組成物には、必要に応じて、顔料、耐熱剤、難燃剤、光増感剤または分子鎖片末端にのみケイ素原子結合水酸基を含むジオルガノポリシロキサンを添加することができる。

【0030】このような硬化性シリコーン組成物を、水または界面活性剤水溶液中に分散した後、ホモジナイザー、コロイドミル等の攪拌装置や超音波振動機等の混合装置により、硬化性シリコーン組成物の均一な水系エマルジョンを調製することができる。

【0031】上記硬化性シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製する際、硬化性シリコーン組成物の水系エマルジョンの安定性が優れること、および水系エマルジョン中の硬化性シリコーン組成物の平均粒子径を小さくできることから、界面活性剤を添加することが好ましい。使用できる界面活性剤として具体的には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ポリエチレングライコール、ポリプロピレングライコール、ジエチレングライコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物等のノニオン系界面活性剤；ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、ミリスチルベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤；オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシド等のカチオン系界面活性剤が例示され、これら1種もしくは2種以上を混合して使用することができる。特に、HLBの数値が10未満であるノニオン系界面活性剤とHLBの数値が10以上であるノニオン系界面活性剤との2種のノニオン系界面活性剤を使用することにより、さらに上記2種のノニオン系界面活性剤のHLBの数値差が5以上であると、水系エマルジョン中の硬化性シリコーン組成物の平均粒子径をより小

さくできるので好ましい。界面活性剤の添加量は特に限定されないが、好ましくは、硬化性シリコン組成物100重量部に対して0.1~20重量部の範囲であり、さらに好ましくは0.5~8重量部の範囲である。

【0032】また、水の添加量は特に限定されず、好ましくは、硬化性シリコン組成物100重量部に対して40~2000重量部の範囲であり、さらに好ましくは40~1000重量部の範囲である。これは、水の添加量が、硬化性シリコン組成物100重量部に対して40重量部未満であると、硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを形成することが困難となり、また、これが2000重量部をこえると、粉状シリコン硬化物の生産性が悪化するためである。また、使用する水は金属イオンやハロゲンイオンが少なく、電気伝導度が $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは電気伝導度が $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水である。

【0033】次いで、上記方法により調製された硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを、加熱または室温で放置することにより、該水系エマルジョン中の硬化性シリコン組成物を硬化させて、(A)粉状シリコン硬化物の水分散液を調製することができる。上記硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを加熱する場合には、その加熱温度は $100^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $40\sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、上記硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを加熱する方法としては、該水系エマルジョンを直接加熱する方法や、該水系エマルジョンを熱水中へ添加する方法が例示される。

【0034】このようにして得られた(A)粉状シリコン硬化物の平均粒子径は $0.1\sim 200\mu\text{m}$ であることが必要であり、好ましくは $0.5\sim 80\mu\text{m}$ の範囲である。これは、粉状シリコン硬化物の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、その表面に非晶質シリカ微粉末を十分に固着することができないからであり、また、この平均粒子径が $200\mu\text{m}$ をこえると、得られた粉状シリコン硬化物の流動性および分散性が著しく低下するためである。

【0035】続いて、本発明の製造方法では、上記(A)粉状シリコン硬化物の水分散液に(B)非晶質シリカ微粉末を添加して、該(A)成分と該(B)成分の水分散液を調製する。本発明の製造方法で使用する(B)成分は、表面のシラノール基密度が2個/ $100\text{平方オングストローム}$ 以上であり、かつ平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下である非晶質シリカ微粉末であることが必要である。これは、(B)成分の表面のシラノール基密度が2個/ $100\text{平方オングストローム}$ 未満であると、親水性が小さくなり、これを(A)粉状シリコン硬化物の水分散液に添加した場合に、均一に分散せず、容易に層分離するためである。また、(B)成分の平均粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、好ましくは $0.1\sim 0.001\mu\text{m}$ の

範囲である。これは、(B)成分の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ をこえると、(A)成分の表面に強固に固着することができないためである。(B)成分の形状は特に限定されないが、球状であることが好ましい。このような(B)成分の非晶質シリカ微粉末としては、乾式法、電弧法及び湿式法で得られる非晶質シリカ微粉末が例示され、特に、乾式法で得られるヒュームドシリカが好ましい。

【0036】(B)非晶質シリカ微粉末の表面のシラノール基密度は、例えば、(B)成分を、 $15\text{mmHg}$ 以下の減圧下で、 $120^{\circ}\text{C}$ に加熱して3時間乾燥した後、該(B)成分の表面のシラノール基とリチウムアルミニウムハイドライドとを反応させて、発生する水素ガスを定量することにより得られたシラノール基量と、該(B)成分の比表面積から求めることができる。

【0037】本発明の製造方法において、(B)成分の添加量は特に限定されず、(A)成分の表面に固着するに十分な量であればよく、具体的には、(A)成分100重量部に対して0.1~30重量部の範囲であることが好ましく、また(A)成分の平均粒子径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲である場合には、 $1\sim 15$ 重量部の範囲であることが好ましく、(A)成分の平均粒子径が $10\sim 200\mu\text{m}$ の範囲である場合には、 $0.5\sim 10$ 重量部の範囲であることが好ましい。

【0038】本発明の製造方法において、(A)粉状シリコン硬化物の水分散液に、(B)非晶質シリカ微粉末を配合する方法は特に限定されず、例えば、(B)成分を(A)成分の水分散液に直接添加してもよく、また、予め(B)成分の水分散液を調製した後、この水分散液を(A)成分の水分散液に添加してもよい。

【0039】次いで、本発明の製造方法では、(A)粉状シリコン硬化物と(B)非晶質シリカ微粒子の水分散液を調製後、これを加熱することにより、水中で(A)成分の表面のシラノール基、ケイ素原子結合水素原子またはケイ素原子結合アルコキシ基と(B)成分の表面のシラノール基との相互作用により、(A)成分の表面に(B)成分を強固に固着することができる。本発明の製造方法において、(A)成分と(B)成分の水分散液を加熱する温度は特に限定されず、好ましくは $40\sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【0040】最後に、本発明の製造方法では、(A)粉状シリコン硬化物と(B)非晶質シリカ微粒子の水分散液から水を除去することにより、該(A)成分の表面に、該(B)成分を固着してなる粉状シリコン硬化物を調製することができる。この水分散液から水を除去する方法は特に限定されず、従来周知の方法を用いることができ、例えば、風乾や真空乾燥機、熱風循環式オープン、スプレードライヤー等の加熱乾燥機を使用することにより容易に除去することができる。

【0041】このようにして、本発明の製造方法で調製された粉状シリコン硬化物は、(A)粉状シリコン硬

化物の表面に、(B)非晶質シリカ微粉末を強固に固着しており、該粉状シリコーン硬化物が剪断力を受けた場合でも、該粉状シリコーン硬化物から該(B)成分が容易に剥落しないという特徴を有する。(A)粉状シリコーン硬化物の表面に、(B)非晶質シリカ微粉末が強固に固着しているかを確認する方法としては、得られた粉状シリコーン硬化物を、水や有機溶剤等の媒体中で高剪断力をかけることにより容易に確認することができる。本発明の粉状シリコーン硬化物は凝集性およびブロッキング性が小さく、二次凝集粒子が非常に少ないので、貯蔵中にホッパー等で目詰まりを生じることがなく、さらに流動性が優れ、有機樹脂や有機溶剤に対する分散性が優れているので、これを化粧料、熱硬化性有機樹脂、熱可塑性有機樹脂に分散性よく配合することができる。

【0042】

【実施例】本発明の粉状シリコーン硬化物およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度は25℃において測定した値であり、粉状シリコーン硬化物の特性は次のようにして測定した。

(粉状シリコーン硬化物の平均粒子径) 光学顕微鏡に接続した画像処理装置により測定した。

(粉状シリコーン硬化物の流動性) 高さ20cmから40メッシュパスした50gの粉状シリコーン硬化物を落下させ、その安息角を測定することにより評価した。

(粉状シリコーン硬化物の凝集性) アルパイン社製エアジェットシーブふるい機を使用して、325メッシュ(目開き44μm)にて、メッシュオン%を測定することにより評価した。

(粉状シリコーン硬化物のブロッキング性) 断面が10cm×10cmの筒に100gの粉状シリコーン硬化物を投入し、上から1kgfの荷重をかけて2日間放置した。その後、これを取り出して、10分割した。分割した粉状シリコーン硬化物10gを、アルパイン社製エアージェットシーブふるい機により、150メッシュ(目開き100μm)を5分間かけて通過させ、メッシュオン%を測定することにより評価した。

(粉状シリコーン硬化物の分散性) 100ミリリットルの蓋付きマヨネーズビンに、1gの粉状シリコーン硬化物と50ミリリットルのトルエンを投入し、50回振とうした。その後、これを10時間放置して、粉状シリコーン硬化物の凝集物を光学顕微鏡に接続した画像処理装置により測定した。

(粉状シリコーン硬化物のシリカ分離率) 粉状シリコーン硬化物2.0gとアセトン100ミリリットルをホモミキサーにより、回転数4000rpmで10分間攪拌した後、これを濾過して、粉状シリコーン硬化物を分離した。この粉状シリコーン硬化物をアセトンにより洗浄後、風乾した。次いで、これを比重1.3に調節した塩水50ミリリットルに加え、ホモミキサーにより、回転数4000rpmで10分間混合後、遠心分離した。下層

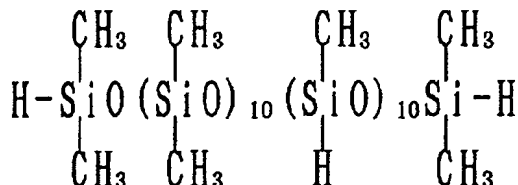
に沈降したシリカ量を測定し、その重量を粉状シリコーン硬化物におけるシリカの仕込量に対する百分率で示した。

(粉状シリコーン硬化物のナトリウムイオン濃度、ハロゲンイオン濃度) プレッシャークッカー容器に、2.0gの粉状シリコーン組成物と50gのイオン交換水(電気伝導度0.4μS/cm)を投入し、これを121℃で20時間加熱して、粉状シリコーン硬化物中のイオン性不純物を水抽出した。その後、この抽出水のナトリウムイオン、ハロゲンイオンの濃度をイオンクロマトグラフにより測定した。

(樹脂封止半導体装置の耐湿性) 粉状シリコーン硬化物を配合した熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製し、これにより、チップサイズ36mm<sup>2</sup>、パッケージ厚さ2.0mmの樹脂封止半導体素子を20個成形した。この樹脂封止半導体装置を、121℃のプレッシャークッカー試験の条件で500時間加熱した後、アルミニウム配線の破断した樹脂封止半導体装置の個数を測定した。

【0043】【実施例1】粘度800センチポイズである、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基当量8000、ナトリウムイオン濃度2ppm以下、ハロゲンイオン濃度5ppm以下)50重量部、粘度20センチポイズである、式：

【化14】



で表されるジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ナトリウムイオン濃度2ppm以下、ハロゲンイオン濃度5ppm以下)11重量部、アリルグリシジルエーテル2重量部およびビニルシクロヘキセンモノオキサイド2重量部からなる組成物(I)を-10℃で均一に配合した。

【0044】上記と同様の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン50重量部と塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(上記分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの全量に対し白金金属として20ppm)と上記組成物(I)を5℃で均一に配合した。これに、25℃の純水(電気伝導度0.2μS/cm)200重量部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)4重量部とを素早く混合した後、ホモナイザー(300kg/cm<sup>2</sup>)を通して均一な硬化性シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。この硬化性シリコーン組成物の水系エマルジョンを30℃で6時間静置して、硬化性シリコーン組成物を硬化させて、粉状シリコーン硬化物の水分散液を調製した。この粉状シリコーン

硬化物の水分散液にヒュームドシリカ（表面のシラノール基密度＝4.2個/100平方オングストローム、一次粒子径＝20 $\mu$ m）5重量部を添加して、これを均一に分散させた後、80℃で1時間加熱した。その後、この粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液をスプレードライヤーにより乾燥して、サイクロンから粉状シリコン硬化物110重量部を回収した。

【0045】【比較例1】実施例1において、ヒュームドシリカの代わりに、ジメチルジクロロシランにより疎水処理したヒュームドシリカ（表面のシラノール基密度＝1.2個/100平方オングストローム、一次粒子径＝20 $\mu$ m）を用いた以外は実施例1と同様にして粉状シリコン硬化物105重量部を回収した。疎水処理ヒュームドシリカは、粉状シリコン硬化物の水分散液に添加すると、水分散液表面に浮いて、均一な水分散液を調製することができなかった。また、粉状シリコン硬化物と疎水処理ヒュームドシリカとの水分散液をスプレードライヤーにより乾燥する際、サイクロンで回収できないで、白煙状となって排気された微粉末をベンチュリースクラパーにより回収したところ、疎水処理ヒュームドシリカであることが確認された。

【0046】【比較例2】実施例1において、硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンにヒュームドシリカを加えて、硬化性シリコン組成物とヒュームドシリカとの水系エマルジョンを調製した。この水系エマルジョンを25℃で7時間放置した後、スプレードライヤーにより乾燥しようとしたところ、未硬化の硬化性シリコン組成物が沈降して、乾燥することができなかった。

【0047】【実施例2】粘度400センチボイズである、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基当量5400、ナトリウムイオン濃度2ppm以下、ハロゲンイオン濃度5ppm以下）50重量部、粘度20センチボイズである、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量＝67、ナトリウムイオン濃度2ppm以下、ハロゲンイオン濃度5ppm以下）1.5重量部、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン7.5 $\times 10^{-3}$ 重量部、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（上記分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの全重量に対して白金金属として120ppmである）からなる硬化性シリコン組成物を調製した。この硬化性シリコン組成物にポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（HLB＝5.7）0.25重量部を添加した後、この混合物に、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（HLB＝18.1）1重量部と純水（電気伝導度＝0.2 $\mu$ S/cm）10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、600rpmで約1時間攪拌混合した後、これをコロイドミルに通して、粘性を有する硬化性液状シリコン組成物の水系エ

マルジョンを調製した。次いで、この硬化性シリコン組成物の水系エマルジョン中のシリコン成分が50重量%となるように、該水系エマルジョンを純水中に投入して攪拌して均質な硬化性液状シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。その後、この硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを一晩放置することにより、硬化性シリコン組成物を硬化させて、粉状シリコン硬化物の水分散液を調製した。この粉状シリコン硬化物の水分散液に、ヒュームドシリカ（表面シラノール基密度＝4.2個/100平方オングストローム、一次粒子径＝20 $\mu$ m）の10%水分散液50重量部を添加して、均一に混合攪拌した後、これを70℃で1時間加熱して、粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液を調製した。この粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液をスプレードライヤーにより乾燥して、サイクロンから粉状シリコン硬化物約58重量部を回収した。

【0048】【比較例3】実施例2において、ヒュームドシリカを添加しない以外は実施例2と同様にして粉状シリコン硬化物を調製した。

【0049】【比較例4】実施例2において、ヒュームドシリカの代わりにコロイダルシリカ（20重量%濃度、平均粒子径30 $\mu$ m、ナトリウムイオン濃度0.03%）27重量部を添加した以外は実施例2と同様にして粉状シリコン硬化物50重量部を得た。

【0050】【実施例3】粘度40センチボイズである、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン（水酸基当量450、ナトリウムイオン濃度2ppm以下、ハロゲンイオン濃度5ppm以下）50重量部、粘度20センチボイズである、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量67、ナトリウムイオン濃度2ppm以下、ハロゲンイオン濃度5ppm以下）4.0重量部、ジブチル錫ジラウレート0.75重量部からなる硬化性シリコン組成物を調製した。この硬化性シリコン組成物を10℃に保ちつつ、純水（電気伝導度0.2 $\mu$ S/cm）250重量部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（HLB＝13.1）3重量部に混合して、ホモジナイザーを通して、均一な硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。この硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを25℃で10時間静置して、硬化性シリコン組成物を硬化させて、粉状シリコン硬化物の水分散液を調製した。この粉状シリコン硬化物の水分散液にヒュームドシリカ（表面シラノール基密度＝2.5個/100平方オングストローム、一次粒子径＝10 $\mu$ m）8重量部を添加して、均一に混合攪拌し、60℃で30分加熱して、粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液を調製した。この粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液をスプレードライヤーにより乾燥して、サイクロンから粉状

シリコン硬化物約55重量部を回収した。

【0051】【比較例5（特開平4-348143号公報中の比較例2に相当する比較例）】実施例1において、硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した後、直ちにこれを90℃の温水500重量部に投入して、室温で一日放置して、粉状シリコン硬化物の水分散液を調製した。この粉状シリコン硬化物の水分散液に、実施例1で用いたヒュームドシリカ1.1重量部を均一に混合して、粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの分散液を調製した。その後、この粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液をスプレードライヤーにより乾燥して、サイクロンから、粉状シリコン硬化物を回収した。この際、バグフィルターからヒュームドシリカによる白煙が観察された。

【0052】【比較例6】実施例1において、ヒュームドシリカを使用しない以外は実施例1と同様にして粉状シリコン硬化物を調製した。この粉状シリコン硬化物に実施例1で用いたヒュームドシリカ5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで均一になるまで攪拌して、粉状シリコン硬化物を調製した。

【0053】【応用例1】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（軟化点80℃、エポキシ基当量22\*

\*0)75重量部、実施例1で調製した粉状シリコン硬化物26重量部、溶融シリカ260重量部、カルナバウワックス1重量部、フェノールノボラック樹脂35重量部、トリフェニルホスフィン0.6重量部、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン0.5重量部を90℃で2本ロールにて均一に混合した後、これを粉碎して、硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。この硬化性エポキシ樹脂組成物中に粉状シリコン硬化物は均一に分散した。この硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて、樹脂封止半導体装置を20個作成した。この樹脂封止半導体装置の耐湿性は良好（0/20）であった。

【0054】【応用例2】応用例1において、実施例1で調製した粉状シリコン硬化物の代わりに、比較例4で調製した粉状シリコン硬化物を用いた以外は応用例1と同様にして硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。この硬化性エポキシ樹脂組成物中には、粉状シリコン硬化物の凝集物が観察された。この硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて樹脂封止半導体装置を20個作成した。この樹脂封止半導体装置の耐湿性は不良（18/20）であった。

【0055】

【表1】

	本 発 明			比 較 例				
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
平均粒子径 (μm)	8	1	2	3	1.5	4	3	3
安息角 (度)	32	34	30	55	61	32	43	32
凝集性 (%)	<0.1	<0.1	<0.1	52	58	<0.1	34	21
ブロッキング性 (%)	0.1	0.1	0.1	2	90	5	75	12
分散性 (nm)	<0.5	<0.5	<0.5	5	9	<0.5	6	5
シリカ分離率 (%)	11	5	2	89~100	—	85	95	98
トリメチル濃度 (ppm)	0.3	0.5	1.0	0.8	0.5	35	0.3	0.3
トリメチル濃度 (ppm)	5	7	10	10	8	17	5	5

【0056】

【発明の効果】本発明の粉状シリコン硬化物は、流動性および分散性が優れ、凝集性およびブロッキング性が

小さく、また本発明の製造方法は、このような粉状シリコン硬化物を生産性良く製造することができるという特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 横山 謹尉

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部内

シリコン硬化物約55重量部を回収した。

【0051】【比較例5（特開平4-348143号公報中の比較例2に相当する比較例）】実施例1において、硬化性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した後、直ちにこれを90℃の温水500重量部に投入して、室温で一日放置して、粉状シリコン硬化物の水分散液を調製した。この粉状シリコン硬化物の水分散液に、実施例1で用いたヒュームドシリカ1.1重量部を均一に混合して、粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの分散液を調製した。その後、この粉状シリコン硬化物とヒュームドシリカとの水分散液をスプレードライヤーにより乾燥して、サイクロンから、粉状シリコン硬化物を回収した。この際、バグフィルターからヒュームドシリカによる白煙が観察された。

【0052】【比較例6】実施例1において、ヒュームドシリカを使用しない以外は実施例1と同様にして粉状シリコン硬化物を調製した。この粉状シリコン硬化物に実施例1で用いたヒュームドシリカ5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで均一になるまで撹拌して、粉状シリコン硬化物を調製した。

【0053】【応用例1】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（軟化点80℃、エポキシ基当量22\*

\*0)75重量部、実施例1で調製した粉状シリコン硬化物26重量部、溶融シリカ260重量部、カルナバウワックス1重量部、フェノールノボラック樹脂35重量部、トリフェニルホスフィン0.6重量部、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン0.5重量部を90℃で2本ロールにて均一に混合した後、これを粉砕して、硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。この硬化性エポキシ樹脂組成物中に粉状シリコン硬化物は均一分散した。この硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて、樹脂封止半導体装置を20個作成した。この樹脂封止半導体装置の耐湿性は良好（0/20）であった。

【0054】【応用例2】応用例1において、実施例1で調製した粉状シリコン硬化物の代わりに、比較例4で調製した粉状シリコン硬化物を用いた以外は応用例1と同様にして硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。この硬化性エポキシ樹脂組成物中には、粉状シリコン硬化物の凝集物が観察された。この硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて樹脂封止半導体装置を20個作成した。この樹脂封止半導体装置の耐湿性は不良（18/20）であった。

【0055】

【表1】

	本 発 明			比 較 例				
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
平均粒子径 (μm)	8	1	2	3	1.5	4	3	3
安息角 (度)	32	34	30	55	61	32	43	32
凝集性 (%)	<0.1	<0.1	<0.1	52	58	<0.1	34	21
ブロッキング性 (%)	0.1	0.1	0.1	2	90	5	75	12
分散性 (mm)	<0.5	<0.5	<0.5	5	9	<0.5	6	5
シリカ分離率 (%)	11	5	2	99~100	-	85	95	98
ナトリウム濃度 (ppm)	0.3	0.5	1.0	0.8	0.5	35	0.3	0.3
窒素濃度 (ppm)	5	7	10	10	8	17	5	5

【0056】

【発明の効果】本発明の粉状シリコン硬化物は、流動性および分散性が優れ、凝集性およびブロッキング性が

小さく、また本発明の製造方法は、このような粉状シリコン硬化物を生産性良く製造することができるという特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 横山 謹尉

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部内